

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040040
(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.CI. C08F 36/06
A63B 37/00
A63B 37/04
C08F 4/68
C08F 8/42

(21)Application number : 11-217354

(22)Date of filing : 30.07.1999

(71)Applicant : UBE IND LTD

(72)Inventor : SUZUKI MICHINORI
MURAKAMI MASATO
ASANO YUKIHIKO

(54) POLYBUTADIENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polybutadiene for solid golf balls that gives good ball-hit feeling with a large flying distance (carry) and high durability.

SOLUTION: Polybutadiene is crosslinked with co-crosslinking agent and an peroxide and the resultant crosslinked polybutadiene is used as a base rubber for a solid golf ball and this polybutadiene has the following characteristics : (1) the 1,2-ene content is 4–30 mole %, cis-1,4-ene content is 65–95 mole % and the trans-1,4-ene content is ≤5 mole %; (2) the ratio of the toluene solution viscosity (T_cp) to the Mooney viscosity at 100° C (ML1+4) is 3–6 (T_cp/ML1+4).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40040

(P2001-40040A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 F 36/06		C 08 F 36/06	4 J 0 2 8
A 63 B 37/00		A 63 B 37/00	L 4 J 1 0 0
	37/04		37/04
C 08 F 4/68		C 08 F 4/68	
	8/42		8/42

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平11-217354	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成11年7月30日 (1999.7.30)	(72)発明者	鈴木 通典 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72)発明者	村上 真人 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72)発明者	浅野 之彦 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリブタジエン

(57)【要約】

【課題】 打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れたソリッドゴルフボール用のポリブタジエンを提供する。

【解決手段】 共架橋剤およびパーオキサイド類共に架橋成形されてソリッドゴルフボールのゴム質部分の基材ゴムとして用いられるポリブタジエンであって、下記の特性を有することを特徴とするポリブタジエン。

ポリブタジエンの特性：

(1) 1,2-の含有率が4~30モル%、シス-1,4-の含有率が65~95モル%、及びトランス-1,4-の含有率が5モル%以下。

(2) トルエン溶液粘度 (T c p) と100°Cにおけるムーニー粘度 (M L₁₊₄) の比 (T c p / M L₁₊₄) が3~6。

【特許請求の範囲】

【請求項1】共架橋剤およびパーオキサイド類共に架橋成形されてソリッドゴルフボールのゴム質部分の基材ゴムとして用いられるポリブタジエンであって、下記の特性を有することを特徴とするポリブタジエン。

ポリブタジエンの特性：(1) ブタジエンモノマーアユニットのうち、1, 2-構造ユニットの含有率が4～30モル%、シス-1, 4-構造ユニットの含有率が65～95モル%、及びトランス-1, 4-構造ユニットの含有率が5モル%以下。

(2) トルエン溶液粘度(T_{cp})と100℃におけるムーニー粘度(ML_{1+4})の比(T_{cp}/ML_{1+4})が3～6。

【請求項2】該ポリブタジエンが錫化合物で変性されていることを特徴とする請求項1に記載のポリブタジエン。

【請求項3】該ポリブタジエンが、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンから得られる触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項1～2に記載のポリブタジエン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ソリッドゴルフボール用ポリブタジエンに関するものであり、さらに詳しくは、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れたソリッドゴルフボール用ポリブタジエンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1, 4-位での重合で生成した結合部分(1, 4-構造)と1, 2-位での重合で生成した結合部分(1, 2-構造)とが分子鎖中に共存する。1, 4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1, 2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造となる。

【0003】重合触媒によって、上記のミクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。特に、ハイシス構造に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し、且つ、分子のリニアリティ(線状性)の高いポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。リニアリティの指標としては、 T_{cp}/ML_{1+4} が用いられる。 T_{cp} は、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、 T_{cp}/ML_{1+4} が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

【0004】特開平9-291108号公報などで開示されているように、バナジウム金属化合物のメタロセン型錯体及び非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンからなる重合触媒によ

り、ハイシス構造に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニアリティ(線状性)の高いポリブタジエンが製造されることが、本出願人により見出されている。このポリブタジエンは優れた特性を有することから、耐衝撃性ポリスチレン樹脂やタイヤなどへの応用が検討されている。

【0005】ソリッドゴルフボール用のゴム基材として、シス含量が97%以上のポリブタジエンゴムを錫化合物で変性したもの用いることが、特開平7-268

10 132号公報に開示されている。しかしながら、従来のハイシスポリブタジエンに較べて、架橋密度において変わらない、さらに耐久性の改良が望まれるところがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ソリッドゴルフボールのうち、ラウンド用のツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールでは、飛距離と耐久性の向上が望まれ、練習場向けのワンピースソリッドゴルフボールでは特に耐久性の向上が望まれている。ゴルフボールの飛距離は、反発弾性の大きなポリブタジエンによるところが多い。しかし、ポリブタジエンの引張強度が弱いために、耐久性が劣るという欠点がある。

【0007】したがって、本発明は、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れたソリッドゴルフボール用のポリブタジエンを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、共架橋剤およびパーオキサイド類共に架橋成形されてソリッドゴルフ30 ボールのゴム質部分の基材ゴムとして用いられるポリブタジエンであって、下記の特性を有することを特徴とするポリブタジエンに関する。

ポリブタジエンの特性：

(1) ブタジエンモノマーアユニットのうち、1, 2-構造ユニットの含有率が4～30モル%、シス-1, 4-構造ユニットの含有率が65～95モル%、及びトランス-1, 4-構造ユニットの含有率が5モル%以下。

(2) トルエン溶液粘度(T_{cp})と100℃におけるムーニー粘度(ML_{1+4})の比(T_{cp}/ML_{1+4})が3～6。

【0009】また、本発明は、該ポリブタジエンが錫化合物で変性されていることを特徴とする上記の記載のポリブタジエンに関する。

【0010】また、本発明は、該ポリブタジエンが、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンから得られる触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする上記のポリブタジエンに関する。

50 【0011】

3

【発明の実施の形態】本発明で反応に用いられる原料のポリブタジエンは、1,2-構造含有率が4～30%、好ましくは5～25%、より好ましくは7～15%、シス-1,4-構造含有率が65～95%、好ましくは70～90%、トランス-1,4-構造含有率が5%以下、好ましくは4.5%以下、特に好ましくは0.5～4.0%である。

【0012】ミクロ構造が上記の範囲外であると、ポリマーの反応性（グラフト反応や架橋反応性など）が適当でなく、添加剤などに用いたときのゴム的性質が低下し、物性のバランスや外観などに影響を与え好ましくない。

【0013】また、ポリブタジエンのトルエン溶液粘度($T_{c,p}$)と100℃におけるムーニー粘度(M_{L1+4})の比($T_{c,p}/M_{L1+4}$)が3～6、好ましくは3～5である。

【0014】また、ポリブタジエンのトルエン溶液粘度($T_{c,p}$)は、20～500が好ましく、30～300が特に好ましい。

【0015】本発明のポリブタジエンのムーニー粘度(M_{L1+4})は、10～200が好ましく、25～100が特に好ましい。

【0016】本発明のポリブタジエンの分子量は、トルエン中30℃で測定した固有粘度[η]として、0.1～10が好ましく、0.1～3が特に好ましい。

【0017】また、本発明のポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。

数平均分子量(M_n) : $0.2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ 、より好ましくは $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$

重量平均分子量(M_w) : $0.5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$

また、本発明のポリブタジエンの分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.6～3である。

【0018】錫化合物によるポリブタジエンの変性は、たとえば、重合後のゴム溶液に錫化合物を加え、加熱処理することによって行われる。

【0019】

【0020】上記ポリブタジエンの変性に用いる錫化合物としては、錫の塩化物、たとえばトリフェニル錫クロライド、ジフェニル錫ジクロライド、フェニル錫トリクロライドなどが挙げられ、これらはいずれも好適に使用される。

【0021】本発明のポリブタジエンは、例えば、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミニオキサンから得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

【0022】あるいは、(A)遷移金属化合物のメタロ

4

セン型錯体、(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C)周期律表第1～3族元素の有機金属化合物、及び、(D)水から得られる触媒を用いたブタジエンを重合させて製造できる。

【0023】(A)成分の遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、周期律表第4～8族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0024】例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第4族遷移金属のメタロセン型錯体（例えば、 $C_p TiCl_3$ など）、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体、クロムなどの第6族遷移金属メタロセン型錯体、コバルト、ニッケルなどの第8族遷移金属のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0025】中でも、周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体が好適に用いられる。

【0026】上記の周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

(1) $R M \cdot L_a$ 、すなわち、シクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+1の周期律表第5族遷移金属化合物

(2) $R_n MX_{2-n} \cdot L_a$ 、すなわち、少なくとも1個のシクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+2の周期律表第5族遷移金属化合物

(3) $R_n MX_{3-n} \cdot L_a$

(4) $R M X_3 \cdot L_a$

(5) $R M(O)X_2 \cdot L_a$

(6) $R_n MX_{3-n}(NR')$

などの一般式で表される化合物が挙げられる（式中、nは1又は2、aは0、1又は2である）。

【0027】中でも、 $R M \cdot L_a$ 、 $R_n MX_{2-n} \cdot L_a$ 、 $R_2 M \cdot L_a$ 、 $R M X_3 \cdot L_a$ 、 $R M(O)X_2 \cdot L_a$ などが好ましく挙げられる。

【0028】Mは、周期律表第5族遷移金属化合物が好ましい。具体的にはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、またはタンタル(Ta)であり、好ましい金属はバナジウムである。

【0029】Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。

【0030】置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基又は置換フルオレニル基における置換基としては、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基、トリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基などが挙げられる。さらに、シクロペンタジエニル環がXの一部と互いにジメチルシリル、ジメチルメチレン、メチルフェニルメチレ

ン、ジフェニルメチレン、エチレン、置換エチレンなどの架橋基で結合されたものも含まれる。

【0031】置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジ(*t*-ブチル)シクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0032】置換インデニル基の具体例としては、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。置換フルオレニル基の具体例としては、メチルフルオレニル基などが挙げられる。以上の中でも、Rとしてシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1, 2, 3-トリメチルインデニル基などが好ましい。

【0033】Xは水素、ハロゲン、炭素数1から20の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。Xは同じであっても、異なってもよい。

【0034】ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0035】炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、メチル、ベンジル、トリメチルシリルメチルなどが好ましい。

【0036】アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。

【0037】アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノなどが挙げられる。

【0038】以上の中でも、Xとしては、水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル、エチル、ブチル、メトキシ、エトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどが好ましい。

【0039】Lは、ルイス塩基であり、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機、有機化合物である。その内、活性水素を有しない化合物が特に好ましい。具体例としては、エーテル、エステル、ケトン、アミン、ホスフィン、シリルオキシ化合物、オレフィン、ジエン、芳香族化合物、アルキンなどが挙げられる。

【0040】NR'はイミド基であり、R'は炭素数1から25の炭化水素置換基である。R'の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、isoo-プロピル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシリ、オクチル、ネオペンチルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジ

ル、1-フェニルエチル、2-フェニル-2-プロピル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニルなどの芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらにトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。

【0041】(A) 周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、中でも、Mがバナジウムであるバナジウム化合物が好ましい。例えば、 $RV \cdot La$ 、 $RVX \cdot La$ 、 $R_2M \cdot La$ 、 $RMX_2 \cdot La$ 、 RM
10 $X_3 \cdot La$ 、 $RM(O)X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。特に、 $RV \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ が好ましい。

【0042】 RMX₃・L_aで示される具体的な化合物としては、以下の(i)～(xvii)のものが挙げられる。

【043】(i) シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。モノ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、メチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、エチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、プロピルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、イソプロピルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、 t -ブチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1, 1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(ベンジル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0 0 4 4】 (i i) 1, 2-ジ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えは、(1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-エチル-2-メチルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2-プロピルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2-ビス(トリメチルシリル) メチルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、1, 2-ビス(トリメチルシリル) シクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2-フェニルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0045】(iia) 1, 3-ジ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-エチル-3-メチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-ブロピルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-ビス(トリメチルシリル)メチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、1, 3-ビス(トリメチルシリル)

7

リル) シクロペントジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-フェニルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0046】(i i i) 1, 2, 3-トリ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 3-トリメチルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0047】(i v) 1, 2, 4-トリ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 4-トリメチルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0048】(v) テトラ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライド、(1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0049】(v i) ペンタ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(ペンタメチルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライド、(1, 2, 3, 4-テトラメチル-5-フェニルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペントジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0050】(v i i) インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。(v i i i) 置換インデニルバナジウムトリクロライド、例えば、(2-メチルインデニル) バナジウムトリクロライド、(2-トリメチルシリルインデニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0051】(i x) (i) ~ (v i i i) の化合物の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシド、ジアルコキシド、トリアルコキシドなどが挙げられる。例えば、シクロペントジエニルバナジウムトリt-ブロキサイド、シクロペントジエニルバナジウムi-ブロポキサイド、シクロペントジエニルバナジウムジメトキシクロライド、トリメチルシリルシクロペントジエニルバナジウムジt-ブロポキシクロライド、シクロペントジエニルバナジウムジフェノキシクロライド、シクロペントジエニルバナジウムi-ブロポキシクロライド、シクロペントジエニルバナジウムt-ブロキシクロライド、シクロペントジエニルバナジウムフェノキシクロライドなどが挙げられる。

【0052】(x) (i) ~ (i x) の塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。

【0053】(x i) Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものが挙げられる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペントジエニル)シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

8

メチル(トリメチル- η^5 -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0054】(x i i) (x i) の塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。

【0055】(x i i i) (x i) の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体が挙げられる。

【0056】(x i v) (x i i i) のモノクロル体をメチル基で置換した化合物が挙げられる。

【0057】(x v) (i) ~ (v i i i) の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。例えば、シクロペントジエニルトリス(ジエチルアミド)バナジウム、シリルシクロペントジエニルトリス(i-ブロピルアミド)バナジウム、シクロペントジエニルトリス(n-オクチルアミド)バナジウム、シクロペントジエニルビス(ジエチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)ビス(i-ブロピルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)ビス(n-オクチルアミド)バナジウムクロライド、シクロペントジエニル(ジエチルアミド)バナジウムジクロライド、シクロペントジエニル(i-ブロピルアミド)バナジウムジクロライド、シクロペントジエニル(n-オクチルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)トリス(ジエチルアミド)バナジウムなどが挙げられる。

【0058】(x v i) (x v) の塩素原子を、メチル基で置換したメチル体が挙げられる。

【0059】RM(O)X₂で表される具体的な化合物としては、シクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(1-ブチル-3-メチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(ペンタメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0060】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペントジエニル)シランオキソバナジウムクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペントジエニル)シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0061】-5-

9

【0061】シクロペンタジエニルオキソバナジウムジメトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジ*i*-プロポキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジ*t*-ブトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジフェノキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムメトキシクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0062】(シクロペンタジエニル)ビス(ジエチルアミド)オキソバナジウム、(シクロペンタジエニル)ビス(ジ*i*-プロピルアミド)オキソバナジウム、(シクロペンタジエニル)ビス(ジ*n*-オクチルアミド)オキソバナジウムなどが挙げられる。

【0063】(B)成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

【0064】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0065】カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0066】アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアリニウムカチオン、N,N-ジエチルアリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアリニウムカチオン、ジ(*i*-プロピル)

10

アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0067】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0068】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【0069】中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0070】また、(B)成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')₀₋₁)_nで示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。(R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R'としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0071】トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0072】また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0073】(A)成分及び(B)成分に、さらに(C)成分として周期律表第1~3族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。

(C)成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第1~3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

11

【0074】具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げられる。

【0075】さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物は、二種類以上併用できる。

【0076】上記の触媒各成分の組合せとして、(A)成分としてシクロペニタジエニルバナジウムトリクロライド(CpVC₁₃)などのRMX₃、あるいは、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジクロライド(CpV(O)C₁₂)などのRM(O)X₂、(B)成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、(C)成分としてトリエチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの組合せが好ましく用いられる。

【0077】また、(B)成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C)成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

【0078】各触媒成分の配合割合は、各種条件及び組合せにより異なるが、(A)成分のメタロセン型錯体と(B)成分のアルミノキサンのモル比は、好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:10000である。

【0079】(A)成分のメタロセン型錯体と(B)成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:10である。

【0080】(A)成分のメタロセン型錯体と(C)成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:10000である。

【0081】触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

①重合すべきブタジエンモノマーと(B)成分との接触混合物に(A)成分を添加する。

②重合すべきブタジエンモノマーと(B)成分及び(C)成分を任意の順序で添加した接触混合物に(A)成分を添加する。

③重合すべきブタジエンモノマーと(C)成分の接触混合物に(B)成分、次いで(A)成分を添加する。

12

【0082】また、本発明においては、触媒系として更に、(D)成分として水を添加することが好ましい。

(C)成分の有機アルミニウム化合物と(D)成分の水とのモル比(C)/(D)は、好ましくは0.66~5であり、より好ましくは0.7~1.5である。

【0083】触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

①重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分を添加し、(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

②重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分と(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【0084】また重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0085】水素の存在量は、共役ジエン1モルに対して、好ましくは500ミリモル以下、あるいは、20℃1気圧で12L以下であり、より好ましくは50ミリモル以下、あるいは、20℃1気圧で1.2L以下である。

【0086】ここで重合すべきブタジエンモノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。

【0087】ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペニタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペニタジエン、4-メチルペニタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテナー-1、4-メチルペンテナー-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はステレンやα-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペニタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0088】重合方法は、特に制限はなく、溶液重合、又は、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒として用いる塊状重合などを適用できる。トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペニタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0089】本発明においては、上記の触媒を所定の温度で予備重合を行うことが好ましい。予備重合は、気相

13

法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0090】重合温度は-100～200℃の範囲が好ましく、-50～120℃の範囲が特に好ましい。重合時間は2分～12時間の範囲が好ましく、5分～6時間の範囲が特に好ましい。

【0091】上記のポリブタジエンは錫化合物で変性することが好ましい。すなわち、ポリブタジエンを50～80℃にして、錫化合物を加えて30～60分間攪拌する。最後に酸化防止剤(2,6-t-ブチル-p-クレゾール)を添加した後、スチームを吹き込んで凝固させ、乾燥することによって、所望とする錫化合物で変性されたポリブタジエンが得られる。

【0092】錫化合物で変性されたポリブタジエンは、シス1,4結合を40%以上、特に80%以上含有することが、高反撥性能を得る面から好ましく、また、ムーニー粘度はML₁₊₄(100℃)=10～200、特に25～100が好ましい。

【0093】また、ポリブタジエンに結合する錫の量は、重量基準でポリブタジエン中100～5000ppm程度であることが好ましく、100ppmより少ないと場合は変性効果が少なく、5000ppmより多くなるとゲル分が生じやすくなる。

【0094】ゴム組成物における基材ゴムとしては、上記の錫化合物で変性されたポリブタジエンに、一般的な未変性のポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPM)などを適宜ブレンド(混合)して用いることができるが、基材ゴムの50重量%以上が上記の錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムであることが好ましい。

【0095】ゴム組成物に配合される共架橋剤は、α, β-エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらのα, β-エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのままで基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などのα, β-エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中でα, β-エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、α, β-エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。

【0096】上記共架橋剤の配合量は、特に限定されることはないが、通常は基材ゴム100重量部に対して10～70重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋が充分に進行せ

14

ず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。

【0097】本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合される。

【0098】このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0099】このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2～5重量部が好ましい。ハーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ないと場合は、架橋などを充分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュー(過架橋)となつて脆くなるため、耐久性が悪くなる。

【0100】上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

【0101】

【実施例】

【0102】ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740cm⁻¹、トランス967cm⁻¹、ビニル910cm⁻¹の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0103】[η]は、トルエン溶液で30℃の温度で測定した。ムーニー粘度(ML₁₊₄)は、JIS K6300に準拠して測定した。トルエン溶液粘度(TcP)は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No.400を使用して、25℃で測定した。錫の結合量はICPで測定した。

【0104】ゴルフボールの打球評価は、重量、コンプレッション(PGA表示)、ボール初速、飛距離(キャリー)およびハンマリング耐久性を測定した。
ボール初速：ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃し、その時のボール初速(m/秒)を測定する。

飛距離(キャリー)：ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃した時のボールの落下点までの距離(ヤード)を測定する。

15

ハンマリング耐久性：ボールを4.5m／秒の速度で衝突板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を調べ、比較例2のボールが破壊するまでの回数を100とした指標で示す。

【0105】

【実施例1】（ポリブタジエンの製造）内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、ブタジエン400mLを仕込んで攪拌する。次いで、20℃、1気圧換算で200ccの水素を積算マスフローメーターで計量して注入した。次いで、トリエチアルミニウム（TEA）1mol/Lのトルエン溶液、シクロペントタジエニルバナジウムトリクロライド（CpVCl₃）5mmol/Lのトルエン溶液、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（Ph₃CB(C₆F₅)₄）2.5mmol/Lのトルエン溶液をそれぞれ表1に示す量だけ加え、重合温度40℃で30分間重合を行った。重合後、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールを含有するエタノールを注入して反応を停止させた後、溶媒を蒸発させ乾燥した。表2～4に重合結果を示した。

【0106】

【表1】

実施例	TEA	CpVCl ₃	Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄
No.	mmol	mmol	mmol
1	0.2	0.004	0.004

【0107】

【表2】

実施例	収量	重合活性
No.	g	g/mmol.V.h
1	60.2	30.100

【0108】

【表3】

実施例	[η]	ミクロ構造(%)		
		シス	トランス	1,2-
1	2.3	88	0.7	11.3

【0109】

【表4】

実施例	ML ₁₊₄	T _{cp}	T _{cp} /ML ₁₊₄
No.			
1	33.9	144	4.3

【0110】（錫変性ポリブタジエンの製造）上記のポリブタジエン（100g）を含む重合混合物溶液を60℃、トリフェニル錫クロライドを0.4g投入した。30分攪拌後、酸化防止剤（2,6-*t*-ブチル-p-クレゾール）1%溶液を添加した後、スチームを吹き込んで凝固し、乾燥させた。得られた錫変性ポリブタジエ

ンは、錫含量が360ppmであった。

【0111】（ゴルフボールの作製）つぎに、上記錫変性ポリブタジエンを用い、該ポリブタジエンを表5に示す配合でジアクリル酸亜鉛、酸化亜鉛、ジクミルパーオキサイドおよび酸化防止剤とロールで混練し、得られたゴム組成物を150℃で30分間加圧架橋成形して、直径38.5mmのコアを得た。

【0112】

【表5】

10

	重量部
ポリブタジエン	100
ジアクリル酸亜鉛	25
酸化亜鉛	22
ジクミルパーオキサイド	1.8
酸化防止剤 ¹⁾	0.5

1)ヨシノックス425(吉富製薬)

【0113】

20 【実施例2】実施例1で得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、その重量、コンプレッション（PGA表示）、ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性を測定した。その結果を表6に示す。

【0114】

【比較例1】実施例1のポリブタジエンを錫変性なしで、そのまま表5に示す配合処方でコア部を作製した。実施例2と同じようにゴルフボールの評価した。その結果を表6に示す。

【0115】

30 【比較例2】実施例1のポリブタジエンの代わりに、宇部興産製のポリブタジエン（UBE POL-BR150、ML₁₊₄; 43, ミクロ構造; cis 98%, trans 1%, vinyl 1%）を錫変性なしで、そのまま表5に示す配合処方でコア部を作製した。実施例2と同じようにゴルフボールの評価した。その結果を表6に示す。

【0116】

【表6】

40

	実施例2	比較例2	比較例3
ポリブタジエン	実施例1	実施例1	BR150 ²⁾
錫変性	無変性	無変性	無変性
重量(g)	45.5	45.5	45.5
コンプレッション(PGA)	90	89	90
ボール初速(m/sec)	66.6	65.4	65.6
飛距離(ヤード)	241	238	227
ハンマリング耐久性(指数)	140	109	100

BR150²⁾ (宇部興産製)

17

【発明の効果】本発明のポリブタジエンは、従来のハイシスポリブタジエンよりも、ビニル含量が比較的多く、架橋密度が高くなりやすい、また、反応性が高いので、変性の際、変性率が高くなる。さらに、リニアリティーが高いので、基本的には、引張強度も高くなる。もちろ

18

んシス含量が十分高いので、反発弾性にも優れるポリブタジエンである。その錫変性物は、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れたゴルフボール用ポリブタジエンを提供する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
 AC10A AC20A AC28A AC29A
 AC31A AC39A AC41A AC42A
 AC44A AC45A AC46A AC47A
 AC48A BA00A BA01B BA02B
 BA03B BB00A BB01B BB02B
 BC01B BC05B BC06B BC09B
 BC12B BC13B BC15B BC16B
 BC17B BC19B BC25B BC40B
 CA17B EB13 EC01 FA01
 FA02 GA04 GA11 GA26
 4J100 AS02P CA01 CA14 CA15
 CA16 CA31 DA09 FA10 HA53
 HC29 HC36 HC85 JA57